

文章编号:1004-5929(2003)03-0000-06

过渡金属表面 - 氨基三甲氧基硅烷膜的研究^{***}

陈 惠¹, 沈晓英¹, 顾 伟¹, 顾仁敖^{1*}, 任 斌^{2*}

(1. 苏州大学化学系, 苏州, 215006; 2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 厦门, 361005)

摘 要: 本文对在过渡金属铁、镍电极表面制备得到的 - 氨基三甲氧基硅烷 (- APS) 膜进行了研究。实验中对硅烷膜用 X - 射线光电子能谱 (XPS)、现场表面增强拉曼散射光谱 (SERS) 和原子力显微镜 (AFM) 进行了表征。X - 射线光电子能谱 (XPS) 的结果发现存在两个 N1s 峰, 表明 - APS 膜中的氨基有两种存在方式: 自由氨基和质子化氨基。实验中还发现现场表面增强拉曼散射光谱 (SERS) 是研究金属/ - APS 体系中界面层结构非常有效的手段, SERS 结果表明硅醇羟基和氨基发生了竞争吸附, 且 - APS 分子在外加电位等条件的影响下吸附状态会发生一定变化。原子力显微镜 (AFM) 的表征结果在微观上显示电极表面的 - APS 膜上形成了一种较规则的微孔结构, 这种结构可能与基底的性质有关。

关键词: 过渡金属; - 氨基三甲氧基硅烷膜; 现场表面增强拉曼光谱; X - 射线光电子能谱; 原子力显微镜

中图法分类号: O657.37

文献标识码: A

Study on - Aminopropyltrimethoxysilane Films on Transition Metal Surfaces

CHEN Hui¹, SHEN Xiao-ying¹, GU Wei¹, GU Ren-ao^{1*}, REN Bin^{2**}

(1. Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou, 215006, China; 2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Department of Chemistry, Xiamen, 361005, China)

Abstract: The films of -aminopropyltrimethoxysilane (-APS) prepared on transition metal (iron and nickel electrode) surfaces were studied. The silane films were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), in-situ Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), atom force microscopy (AFM). XPS results of -APS modified electrodes showed the presence of two nitrogen binding energy peaks indicating the presence of the amine in two different states, the free amine and the protonated state. It has been found that the in-situ surface-enhanced Raman spectroscopy are useful for diagnosing the structure of the -APS/ metal interface. Results of SERS indicated that the silanol and amino groups adsorbed competitively on the metal surfaces. At the same time, the electrode potential has great influence on the nature of adsorption of these head groups. The films of -APS on electrode surfaces was characterized by atom force microscopy and showed a kind of regular porous structure on the microscopic scale, it may due to the roughness of the electrode surfaces.

Key words: transition metal; -Aminopropyltrimethoxysilane; Insitu Surface-enhanced Raman spectroscopy; X-ray photoelectron spectroscopy; Atom force microscopy

* 收稿日期: 2003-06-30

** 均为通讯联系人, E-mail: ragu@suda.edu.cn

有机官能团硅烷是在结构中具有一个或数个可成键基团的有机硅衍生物,它们有通式 $Y(CH_2)_nSiX_3$, 这里的 Y 是官能团, X 是卤素或烷氧基, n 一般是 0 或 3。有机官能团硅烷的结构特征和由此产生的性质使它在偶联^[1]、缓蚀^[2]、润滑、生物配伍和催化^[3-5]等领域中得到广泛的应用。由于有机官能团硅烷在诸多领域中的应用都涉及表面化学各个分支研究中最具实际应用意义的过渡金属表面,因此对有机官能团硅烷在过渡金属表面上所成膜的结构与性质、膜与过渡金属表面之间的结合状态、成膜的反应动力学过程与机理的深入研究就很有必要。

以往的研究都集中于有机官能团硅烷本体的性质,在金属表面形成的比较均匀的有机硅烷膜本体的厚度至少为数百个埃,而有机硅烷/金属界面层的厚度一般只有 10 到 30 个埃,在这个范围中常规研究方法如次级离子质谱(SIMS)、反射吸收红外光谱(RA-IR)、常规拉曼光谱等几乎不能给出有用的信息,绝大部分的信息来源于膜的本体。相比较而言,表面增强拉曼光谱(SERS)具有极高的表面灵敏度、长程增强作用、易进行现场检测等一系列优点,可使吸附在金属表面的第一个单分子层获得最大的增强^[6]。另外,电极表面上吸附物种的不同取向结构、构型变化、覆盖度变化等信息也可从分析吸附分子的 SERS 光谱和现场电化学参数的关系来得到,因此很适合用于有机官能团硅烷膜的研究^[7]。现场表面增强拉曼光谱很好的能量和时间分辨率如能再结合原子力显微镜(AFM)高达原子级的超高空间分辨率和单个分子的灵敏度,更可以从直观上获得有机官能团硅烷膜的真实结构^[8],结合这两种技术的优势,就可能从原子和分子水平上获取有关电化学界面的综合信息。

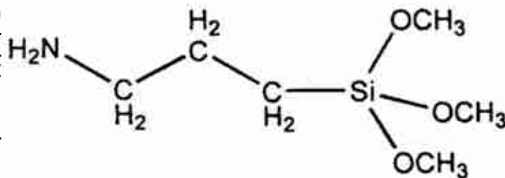


Fig. 1 Chemical structure of Aminopropyltrimethoxysilane

本论文选用在有机官能团硅烷中较有代表性的试剂 - 氨基三甲氧基硅烷膜(-APS)作为研究对象(见图1),摸索了合适的电极预处理方法和 - APS 在电极表面上的成膜方法并在过渡金属铁、镍电极表面制备得到了较均一的 - APS 膜。利用 X 射线光电子能谱、现场 SERS 技术和 AFM 技术对 - APS 与电极表面之间的结合状态、成膜的反应动力学过程以及实际形貌进行了研究。

实 验

试剂

- 氨基三甲氧基硅烷(-APS):分析纯,纯度大于 97%,Sigma Co. Ltd;无水乙醇:分析纯;丙酮:分析纯;高氯酸钾:分析纯;铁、镍电极:面积 0.1 cm^2 ,用聚四氟乙烯包封制成电极。溶液均以超纯水配制。

样品的制备

铁、镍电极分别经 6# 金相砂纸、 $1\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$ Al_2O_3 机械抛光至光亮如镜面,在超纯水中超声清洗后转移入电解池,铁、镍电极表面的粗糙分别采用非现场电化学氧化还原的方法和硝酸刻蚀的方法进行^[6],将处理后得到的活性电极置于 N_2 中吹干后转移入 1mM - APS 的无水乙醇溶液,密封后在干燥器中保存 24 小时,把电极取出后置于 N_2 中吹干,然后转移入实验体系。

测试仪器

X-射线光电子能谱测量采用 QUANTUM 2000 X-射线光电子能谱仪进行测定,激发源采用 Al K radiation (1486.6 eV),所有电子结合能的测量均以 C (1s) 峰 (284.6 eV) 为参比。

电化学实验用 CHI 631a,电位控制使用 EG&G 公司的 PAR-173 型恒电位仪。采用三电极体系,以铂环电极作为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,并以盐桥与电解池相连。

拉曼光谱测量采用 Dilor 公司的 LabRam 型共聚焦显微拉曼系统,He-Ne 激光器,激发线 632.8 nm ,50 倍长镜头。

原子力显微镜 (AFM) 测量采用 ND - MDT Scanning Probe Microscopy System P47 (Solver)

结果与讨论

对实验制备的粗糙铁、镍电极表面上的 - APS 膜进行 X - 射线光电子能谱分析,在谱图上可观察到 Si2p、N1s、Cl1s、O1s 等谱峰,可以判断除可能存在的 C 污染和部分外来 O 吸附外,其余均来自 - APS 和基底,证实了 - APS 膜在基底上的形成。通过 Lorentzian 拟合后得到的 N1s 附近区域的高分辨谱显示存在两个 N1s 峰,结合 - APS 中 N 原子周围的化学环境可以指认,N 原子在 - APS 膜中主要有两种存在方式:质子化氨基(NH_3^+)和自由氨基(NH_2),这两种存在方式在一定条件下应能互相转变。

由于金属表面的 - APS 膜分为数百个埃厚的本体层和数十个埃厚的界面层两部分,传统的红外、常规拉曼等技术能有效的提供本体层的信息,但是由于本体层信息的干扰却无法提供有价值的界面层的物理化学信息。我们利用 SERS 技术结合常规拉曼技术来获得本体层的信息和不受本体层信息干扰的界面层信息。SERS 在粗糙化金属表面得到离金属数十个埃(相对 - APS 来说即第一个分子层) - APS 的信息,常规拉曼光谱得到在光滑金属表面上形成的 - APS 膜的信息,即等同于本体层的信息,将两者进行对比即可得到金属/ - APS 体系中最外层和最内层的信息。

首先利用常规拉曼光谱对光滑金属基底上的 - APS 膜进行研究,以此来得到 - APS 膜本体层的信息。 500 cm^{-1} 附近为基底金属铁的氧化物的谱峰。 863 cm^{-1} 可能是由 - APS 分子中的 C - C 骨架振动引起的, 960 cm^{-1} 是这些骨架振动空间构象的振动。 1306 cm^{-1} 以及附近的一些谱峰来自甲基和亚甲基的摇摆和剪切振动。 $\text{Si} - \text{CH}_2$ 的谱峰出现于 1410 cm^{-1} 。 1450 cm^{-1} 的谱峰为分子中甲基的反对称变形振动,这说明在 - APS 膜中未水解的 - APS 分子依然存在。同时我们还能发现氨基的变形振动出现在 1590 cm^{-1} 附近,但是在光滑铁电极表面所形成的 - APS 膜中氨基的谱峰位置和在普通 - APS 分子中的相比较还是有一些不同,可能源于氨基在膜中的化学状态的变化。另一些比较强的谱峰为 2880 cm^{-1} 附近的 C - H 的伸缩振动。光滑镍电极表面的 - APS 膜本体层的常规拉曼光谱与铁的类似。

图 2 为粗糙铁电极表面 - APS 膜在 KClO_4 溶液中随电位变化的表面拉曼光谱。在此 - APS 的 SERS 谱上可以发现随着电位的负移,与铁电极表面作用的吸附基团 Si - O - 和 $-\text{NH}_2$ 的谱峰的相对强度和拉曼位移发生了变化。图中 1023 cm^{-1} 归属于硅醇基团和铁基底作用时 Si - O - Fe 中 Si - O 的伸缩振动,该峰随着电位的负移而发生红移。在 -0.35 V 时获得的 1023 cm^{-1} 峰随着电位的负移,其波数逐渐减小;强度不断增强,到 -0.85 V 时达到最大,位移到 1011 cm^{-1} 。与此同时, 965 cm^{-1} 和 918 cm^{-1} 归属于硅醇之间相互缩合形成的 Si - O - Si 伸缩振动以及 982 cm^{-1} 的 O - Si - O 伸缩振动的相对强度也有所增强。 - APS/Fe 体系中的另一吸附基团 NH_2 表现为 1597 cm^{-1} 的自由氨基的 NH_2 变形振动在铁电极表面上随着电位的负移而红移到 -0.85 V 时的 1526 cm^{-1} 附近,强度也逐渐增大。

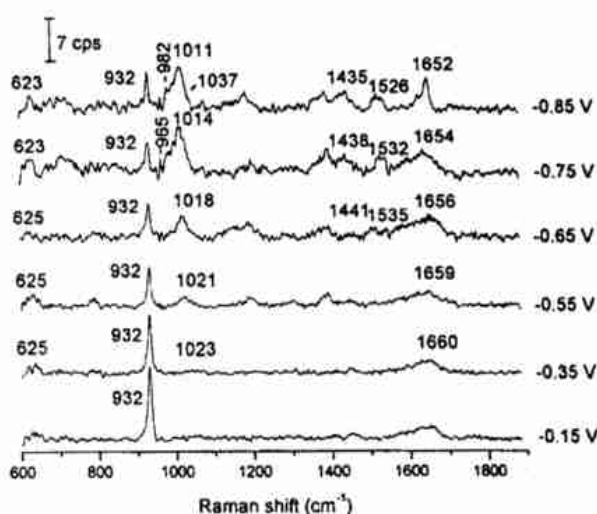


Fig. 2 Potential dependent surface enhanced Raman Spectroscopy (SERS) of - APS adsorbed on Fe in 0.1 M KClO_4 solution

在 - APS 分子中既有硅醇基团又有氨基(包括质子化的氨基),这对它在金属表面的吸附很有利,并且两个基团对电位的改变都很敏感,通过对比活性基团以及相邻基团的振动模式的频率和强度的变化可以推断分子可能的吸附取向。从图 3 可见, 1024 cm^{-1} 的谱峰属于 - APS 膜中硅醇基与金属作用的 Si - O 键,其随着电位负移而向低波数移动,该谱峰可以认为是确定 - APS 分子吸附方式的直接证据之一。这将在后面吸附机理探讨中详细讨论。值得指出的是,

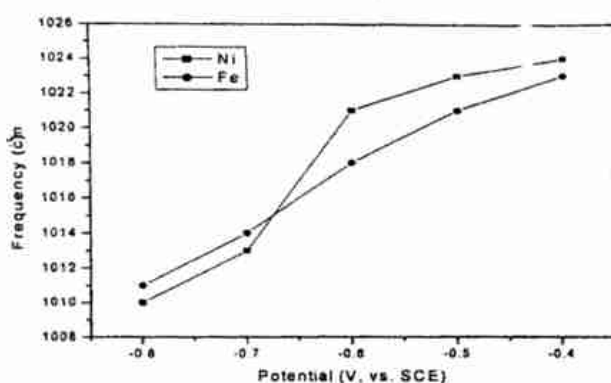


Fig. 3 Frequency-potential profile of Si-O

由于有机分子在电极表面的最大吸附量发生在零电荷电位(p. z. c.)附近,当电极电位下降到接近零电荷电位时,该谱峰强度达到最大。氨基和由氨基氢键产生的完全质子化氨基在电位变化过程中的行为也可以说明这一点,在单体中出现在 1597 cm^{-1} 的谱峰为氨基的变形振动。在表面谱中随着电位的负移而向低波数移动。这说明在电极表面上的 - APS膜中的氨基已经随着吸附构型的改变而发生了变化。同样完全质子化的氨基也有这一过程。因此氨基基团和硅醇基团一样也是确定分子吸附方式的证据之一,但遗憾的是我们没有检测到位于低波数区间的金属 - N 的振动谱峰。

- APS 在外加偏压作用下的吸附机理分析如下,当 - APS/ Fe 体系进入溶液中时,硅烷水解形成的 Si - OH 大量存在于界面和溶液中。同时由于 NH_2 和 Si - OH 的 pK 值都为 10,因此 Si - OH 和 NH_2 在铁电极表面的关系属于竞争吸附, Si - OH 在数量上占一定的优势。当外加偏压负于开路电位并逐步负移时,金属费米能级和表面电荷发生了变化,从而影响了吸附基团的覆盖度、取向、构型、光子驱动导致电荷转移等因素,这些因素的变化从 SERS 光谱相应谱峰频率和强度的变化反映出来:当电极表面的负电性加强时,属于物理吸附的 NH_2 从铁电极表面大量脱附,促使更多的 Si - O - 与金属作用,金属表面的原先属于 M - NH_2 的吸附位被 Si - O - 占据, Si - O 的伸缩振动从 1023 cm^{-1} 负移到 1011 cm^{-1} 附近。被取代的 - NH_2 与 Si - OH 发生作用生成更多的氢键,形成六元环结构(见图 4), NH_2 变形振动峰也由此发生红移。强烈的氢键形成 NH_3^+ ,这一结果与 X - 射线光电子能谱分析的结果也是符合的,这种质子化氨基是羟基缩合的催化剂,能够起到促使 Si - O - 与金属作用和使硅醇分子间醚化的作用。 NH_2 质子化后还会吸引腐蚀性阴离子渗透入膜的内部,从而降低缓蚀的效果^[9]。丙胺基中亚甲基在这一形成

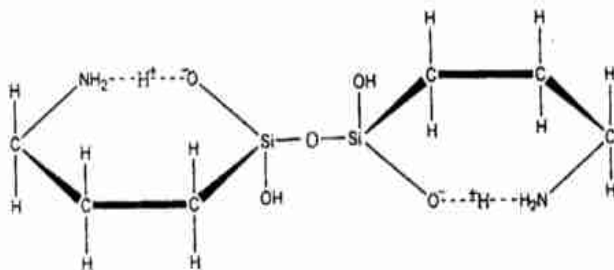


Fig. 4 The structure of the dimer formed by the hydrolyzation of - APS in the film.

Plueddemann环结构^[10]过程中,空间构象需通过 C - C 键骨架发生变化, - APS 碳链中 C - C 键绕着固定键角不断地内旋转引起分子内相邻原子在空间位置上的变化。这在亚甲基的摇摆和扭曲振动上会有所反映。在电位逐步负移过程中,吸附在电极表面上的 - APS 分子会发生相互作用而产生“空间斥力位能”。当二个六元环靠拢到它们之间的表面距离小于吸附层厚度的两倍时,分子之间开始发生相互作用。分子过量的硅醇羟基之间发生醚化反应,脱水形成 Si - O - Si,形成二个六元环通过 Si - O - Si 连接的结构(见图 4)。这一过程符合“恒吸附模型”,当通过多基团吸附在表面上的 - APS 分子之间距离缩短到

小于分子的长度时,其分子的转动受到限制,但是不能通过离开表面来释放斥力,即使分子间碰撞时也难以发生解吸,只能使吸附在表面上的基团数维持不变,而伸入液相中的部分发生重新分布。

从 - APS/Fe 体系的 AFM 表征结果(见图 5)可以看到 - APS 在铁电极表面形成了一层连续的膜,并且较均匀的分布了一些微孔结构。微孔的孔径和深度分布均比较均匀,直径分布在 100 nm 左右,深度在 12 nm 左右。相比较而言,在镍电极表面形成的 - APS 膜表面也有微孔结构存在,但分布较铁电极表面紧密,直径分布大,约为铁电极表面微孔结构直径的一倍,且深度较浅。分析原因可能是铁电极和镍电极在电极预处理过程中获得的粗糙化表面的不同。

另外电极表面微孔结构的形成原因可能有以下几种:1. 所用的 - APS 的浓度 2. 采用的成膜方法 3. 基底的影响。实验中通过改变 - APS 溶液的浓度,发现除了膜的厚度等因素发生较显著的变化以外,这种微孔结构仍然存在;采用不同的成膜方法也不能使这种微孔结构消失,因而前两个因素可以排除,唯一剩下的可能只有基底的影响。值得注意的是,这些微孔的直径和我们通过电化学 ORC 处理得到的具有 SERS 活性的电极表面上分布的颗粒状氧化物的直径非常接近,分布情况也很相似。由此我们推测,这些微孔可能是由表面上产生 SERS 效应的必要条件 - 直径分布在 100 nm 左右的颗粒状氧化物在成膜过程中所诱导产生的。实验中腐蚀性的阴离子、游离氧和金属离子可以通过这些微孔渗透入膜的内部^[11],从而对缓蚀效果产生不利影响。但是,在制备半导体量子点时可以利用这种结构改变粒子的分散性,从而控制粒径分布^[12]。

参考文献:

- [1] Bascom W D. Structure of Silane Adhesion Promoter Films on Glass and Metal Surfaces[J]. Macromolecules, 1972, 5:792.
- [2] Jang J, Kim E K. Corrosion Protection of Epoxy - Coated Steel Using Different Silane Coupling Agents[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71:585.
- [3] Ulman A. Formation and Structure of Self - Assembled Monolayers[J]. Chemical Review, 1996, 96:1533.
- [4] Brito R, Rodriguez V A, Figueroa J, et al. Adsorption of 3 - mercaptopropyltrimethoxysilane and 3 - aminopropyltrimethoxysilane at platinum electrodes[J]. J. Electroanal. Chem. 2002, 520:47.
- [5] Hooper A E, Werho D, Hopson T, et al. Evaluation of amine - and amide - terminated self - assembled monolayers as 'Molecular glues' for Au and SiO₂ substrates[J]. Surface and Interface Analysis, 2001, 31:809.
- [6] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. Surface - Enhanced Raman Scattering: From Noble to Transition Metals and from Rough Surfaces to Ordered Nanostructures[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(37):9463.
- [7] Xue G, Lu Y, Zhang J F. Stable SERS Substrates Used for In Situ Studies of the Polymer - Metal

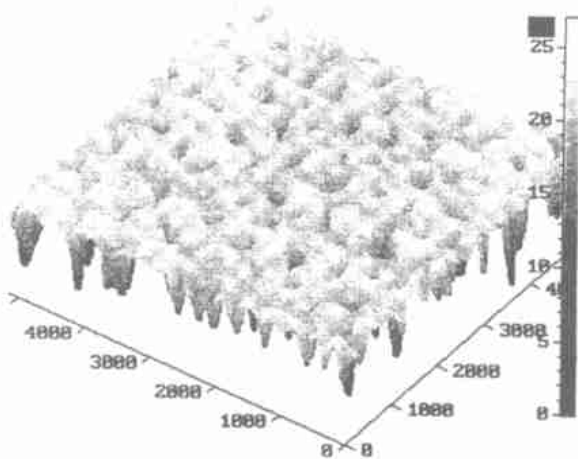


Fig. 5 Topographic AFM image of - APS modified iron substrate. The image was obtained in tapping mode. The scan size is 5 μm x 5 μm.

- Interface at Elevated Temperature[J]. *Macromolecules*, 1994, 27:809.
- [8] Wei Z Q, Wang C, Zhu C F, et al. Study on single - bond interaction between amino - terminated organosilane self - assembled monolayers by atomic force microscopy[J]. *Surface Science*, 2000, 459:401.
- [9] Subramanian V, van Ooij W J. Effect of the Amine Functional Group on Corrosion Rate of Iron Coated with Films of Organofunctional Silanes[J]. *Corrosion*, 1998, 54:204.
- [10] Posset U, Lankers M, Kiefer W, et al. Polarized Raman Spectra form Some Sol - Gel Precursors and Micro - Raman Study of One Selected Copolymer [J]. *Applied Spectroscopy*, 1993, 47:1600.
- [11] Gu X H, Xue G, Jiang B C. Effect of deposition conditions for r - aminopropyltriethoxy silane on adhesion between copper and epoxy resins[J]. *Applied Surface Science*, 1997, 115:66.
- [12] Ptatschek V, Schreder B, Herz K, et al. Sol - Gel Synthesis and Spectroscopic Properties of Thick Nanocrystalline CdSe Films[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101:8898.